

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-064613

(43)Date of publication of application : 12.04.1984

(51)Int.Cl.

C08F220/06

C08F 2/10

C08F222/02

(21)Application number : 57-175904

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 06.10.1982

(72)Inventor : FUKUMOTO YASUHISA
MORIYAMA NOBORU

(54) PRODUCTION OF MALEIC ACID/(METH)ACRYLIC ACID COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled copolymer excellent in inorganic filler dispersibility and calcium ion scavengeability, by copolymerizing maleic acid with (meth) acrylic acid in an aqueous solution of a pH of 3.5W5.

CONSTITUTION: An aqueous solution, pH of 3.5W5, of a maleic acid monoalkali metal salt is prepared by adding about 1W1.55mol of an alkali metal hydroxide (e.g., NaOH or KOH) to an aqueous solution of maleic acid (anhydride). Then, to this aqueous solution, (meth)acrylic acid in an amount to provide a maleic acid/acrylic acid molar ratio of 0.2W1, a polymerization initiator (e.g., hydrogen peroxide), and an aqueous solution of an alkali metal hydroxide are added dropwise as separate feeds, and the reaction mixture is polymerized at a temperature of about 80W120° C and a pH of 3.5W5 to produce a copolymer of a MW of 1,000W20,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平3-2167

⑮ Int. Cl.⁵
C 08 F 220/06
2/10
// C 08 F 222/02

識別記号
MLR
MBC
MLX

庁内整理番号
8620-4J
7107-4J
8620-4J

⑭ 公告 平成3年(1991)1月14日

発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 マレイン酸/(メタ)アクリル酸共重合体の製造法

⑰ 特 願 昭57-175904

⑱ 公 開 昭59-64613

⑲ 出 願 昭57(1982)10月6日

⑳ 昭59(1984)4月12日

⑳ 発 明 者 福 本 泰 久 栃木県宇都宮市築瀬町2071
㉑ 発 明 者 森 山 登 栃木県宇都宮市築瀬町2071
㉒ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
㉓ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨
審 査 官 橋 本 栄 和
㉔ 参 考 文 献 特 開 昭51-140986 (JP, A) 特 開 昭52-4510 (JP, A)
特 開 昭57-168906 (JP, A)

1

㉕ 特許請求の範囲

1 構成単量体であるマレイン酸(MA)と(メタ)アクリル酸(AA)のモル比(MA/AA)が0.2ないし1.0であり、平均分子量が1000ないし20000であるマレイン酸/(メタ)アクリル酸共
重合体を製造するに際し、(メタ)アクリル酸1
モル当りマレイン酸0.2ないし1.0モルを、アルカ
リ金属水酸化物又はアンモニア水でpHを3.5ない
し5.0に保った水溶液中で共重合させることを特
徴とする共重合体の製造法。

2 pH3.5ないし5.0のマレイン酸モノアルカリ金
属塩水溶液中に、pHを3.5ないし5.0に保ちながら
(メタ)アクリル酸又はその部分中和物を滴下す
る特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 アルカリ金属がナトリウム、カリウム又はリ
チウムである特許請求の範囲第1項又は第2項記
載の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、マレイン酸(MA)と(メタ)アク
リル酸(AA)との共重合体又はその塩の製造法
に関する。更に詳しくは、構成単量体であるマレ
イン酸と(メタ)アクリル酸のモル比(MA/
AA)が0.2ないし1.0であり、平均分子量が1000
ないし20000であるマレイン酸/(メタ)アクリ
ル酸共重合体の製造法に関する。尚、本明細書に

2

において(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又は
メタクリル酸を意味する。

従来よりマレイン酸と他の重合性単量体との共
重合体は分散剤等として使用されている。これら
の共重合体は主にトルエン、ベンゼン等の有機溶
媒中でベンゾイルパーオキサイド等の過酸化触
媒を用いて製造されている。マレイン酸と(メ
タ)アクリル酸の共重合体は有機溶媒中もしくは
水溶液中で重合せしめることにより製造されてい
るが、有機溶媒中で製造を行なうより水溶媒中で
製造を行なった方が製造工程の簡易化、コストの
低下及び火災防止の観点よりみてはるかに望まし
い。

水溶液中でのマレイン酸/(メタ)アクリル酸
の共重合反応においては、単量体のモル比
(MA/AA)と共重合体の平均分子量あるいは最
適反応条件との関係、即ちモル比を変化させた場
合に、いかなる反応条件下でいかなる平均分子量
の共重合体が効率よく製造されるのか等に関して
の研究が満足できる程度に行なわれたとは言い難
い。そのため、より優れた分散能あるいはカルシ
ウムイオン捕捉能を有するマレイン酸/(メタ)
アクリル酸共重合体が存在する可能性を否定する
ことはできない。

本発明者らは、マレイン酸/(メタ)アクリル

3

酸共重合体のかかる現状を認識し、マレイン酸と(メタ)アクリル酸の共重合反応に関して、さらに鋭意研究の結果、(メタ)アクリル酸1モル当り、マレイン酸0.2~1.0モルをアルカリ金属水酸化物又はアンモニア水でpHをある特定の範囲に保った水溶液中で共重合することにより高重合率でマレイン酸/(メタ)アクリル酸共重合体が容易に製造でき、しかもそれは従来のマレイン酸/(メタ)アクリル酸共重合体に比べ無機顔料の分散能及びカルシウムイオンの捕捉能において優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、構成単量体であるマレイン酸(MA)と(メタ)アクリル酸(AA)のモル比(MA/AA)が0.2ないし1.0であり、平均分子量が1000ないし20000であるマレイン酸/(メタ)アクリル酸共重合体を製造するに際し、(メタ)アクリル酸1モル当りマレイン酸0.2ないし1.0モルを、アルカリ金属水酸化物又はアンモニア水でpHを3.5ないし5.0に保った水溶液中で共重合させることを特徴とする共重合体の製造法を提供するものである。

本発明の製造法においては、系のpHを3.5ないし5.0に保持することにより、マレイン酸/(メタ)アクリル酸のモル比が0.2~1.0で分子量1000~20000の共重合体が高重合率で容易に製造できる点に特徴があり、かかる製造法は具体的には重合反応中の系をpH3.5~5.0に保ち、仕込原料として(メタ)アクリル酸1モル当り、マレイン酸0.2ないし1.0モルを重合開始剤を用いて水溶液中で共重合させるものである。

以下、本発明をアルカリ金属水酸化物を用いた場合について、より具体的に説明する。

即ち、マレイン酸もしくは無水マレイン酸1モル当り、アルカリ金属水酸化物(例えばNaOH、KOH)を1.00~1.15モル加える事により、マレイン酸モノアルカリ金属塩のpH3.5~5.0の水溶液を調製しておき、この水溶液中に、重合開始剤と(メタ)アクリル酸とを別々のノズルより滴下して共重合させる。この際(メタ)アクリル酸をアルカリ金属で部分中和しておいてこれを滴下するか、さらに別のノズルからアルカリ金属水酸化物の水溶液を滴下することにより、重合中の反応水溶液のpHを3.5~5.0の範囲に保ちつつ重合させる。最初に調製しておくマレイン酸モノアルカル

4

金属塩水溶液の濃度が高い方が重合時間が短縮できると共に生成する共重合体塩水溶液の濃度も高くなつて後処理を簡単にする等の利点があるためできる限り高い方が良いが、固型分濃度30重量%以上、好ましくは45重量%以上70重量%以下が実用的である。(メタ)アクリル酸又はその部分中和物は、そのまま、又は50重量%以上の水溶液として使用することができ、これらモノマー及び開始剤の滴下時間は、特に限定はないが、2時間以上、特に3時間以上7時間以下が適当である。

重合反応の温度は、重合時間の短縮及び収率向上のため、80℃以上120℃以下、特に90℃以上110℃以下が適当である。使用し得る開始剤としては、過硫酸塩、水溶性アゾビス系、過酸化水素水等が使用できるが、重合物の着色が少なく、収率も高いことから過酸化水素水が好ましい。過酸化水素水は、分解速度を高めるために酒石酸、アスコルビル酸等の還元剤と併用しても良い。開始剤の使用量は、モノマー1モルに対し、0.05~0.5モルの範囲が最も適当である。

本発明の製造法によつて製造される共重合体が、無機顔料分散能及びカルシウムイオン捕捉能がすぐれている理由は明白ではないが、水溶液のpHが本発明方法の範囲内にある場合には、マレイン酸はモノ塩となつており、分子内水素結合を形成し平面構造をとるためにラジカル共鳴安定化が増加し、重合性が増すためと考えられ、結果として残存マレイン酸モノマーの量が少なくなり、分子中により均一にマレイン酸が含有されているためと思われる。

本発明のマレイン酸/(メタ)アクリル酸共重合体は、特に分散能、カルシウムイオンキレート能に優れ、顔料分散剤、カルシウムイオン捕捉剤として適当である。

本発明で得られる共重合体を顔料分散剤として使用する場合に適用できる無機顔料としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、サチンホワイト、硫酸バリウム、クレー、カオリン等があるが、炭酸カルシウムに適用した場合に最も適当である。炭酸カルシウムにはその製造条件により粒子径や形態の異なる種々のものが知られているが、本発明の共重合体はその何れにも使用することができるが特に沈降炭酸カルシウムに対して効果的である。

以下に実施例をもつて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

滴下漏斗、還流コンデンサー及び攪拌器を備えたフラスコに、無水マレイン酸147g (1.5モル)を入れ、イオン交換水を加え、攪拌下48%苛性ソーダを無水マレイン酸/苛性ソーダモル比1.00/1.05となる量で加え、50重量%のマレイン酸モノソーダ塩水溶液を調製した。該水溶液のpHは3%の濃度において4.1であつた。水に系を100℃に昇温した後80%アクリル酸水溶液270g (アクリル酸純分216g、3モル、仕込みのマレイン酸/アクリル酸モル比0.5)、35%過酸化水素水87gをそれぞれ別の滴下漏斗より4時間かけて滴下した。またアクリル酸水溶液の滴下と同時に他の滴下漏斗より48%苛性ソーダ50gを同様に4時間かけて滴下した。重合反応中、1時間毎にpHを測定したところ4.0~4.4であつた。滴下終了後L-アスコルビン酸2.0gを加えさらに100℃にて1時間熟成させた後室温まで冷却した。この時の液のpHは4.3であつた。48%苛性ソーダ及びイオン交換水を加え、pH 8、固型分濃度40%の共重合体ソーダ塩を得た。ブロミン-プロマイド法による残存マレイン酸の定量により重合率を求めた。

次に比較例として、仕込みのマレイン酸/アクリル酸モル比を0.50に固定し、初めの50重量%マレイン酸塩水溶液の中和のための苛性ソーダ量を変えて、重合反応中のpH調節のための苛性ソーダを添加しない以外は上記の通りとしてマレイン酸/アクリル酸共重合体を製造した。得られた共重合体の平均分子量 (MW) および重合率を表1に示す。

表 1

実験番号	マレイン酸中和度 (マレイン酸/NaOHモル比)	最終pH	重合率*1 (モル%)	分子量*2
1	1.00/1.05	4.3	98.8	7000
2	1.00/0.75	2.3	87.0	2500
3	1.00/2.00	5.4	93.1	4000

実験番号 1 ; 本発明実施例

実験番号 2, 3 ; 比較例

*1 重合率; 先づブロミン-プロマイド法により総残存モノマー量(マレイン酸及びアクリル酸)を求めた。次いでプロマイド-プロメート法により残存アクリル酸量を求めた。残存アクリル酸量は残存マレイン酸量に較べて極めてわずかであつた。総残存モノマー量から残存アクリル酸量を差し引いて残存マレイン酸量とした。

*2 平均分子量; 共重合体ソーダ塩を脱イオン水で500mg/100ml(固型分)に希釈し、その100μlをとり、カラムとして東洋曹達社製水系カラムG4000PW/G2000SWを用い、0.15Mリン酸緩衝液(pH7.0)中で室温でゲル・パーミューション・クロマトグラフィー測定により数平均分子量として求めた。ディテクターとしては島津製作所製のスペクトロフォトメトリック・ディテクターSPD-1を用いて215nmにおける光吸収を測定した。以下の実施例においても同じである。

実施例 2

滴下漏斗、還流コンデンサー及び攪拌器を備えたフラスコに無水マレイン酸156.8g (1.6モル)を入れ、イオン交換水を加え、攪拌下、48%苛性ソーダを無水マレイン酸/苛性ソーダモル比1.00/1.03になる量加え、50重量%のマレイン酸モノソーダ塩を調製した。このときのpHは4.0であつた。次に系を100℃に昇温した後メタクリル酸172.2g (2モル、仕込みのマレイン酸/メタクリル酸モル比0.8)、35%過酸化水素水105gをそれぞれ別の滴下漏斗より5時間かけて滴下した。重合反応中、1時間毎にpHを測定したところ4.1~4.5であつた。滴下終了後さらに100℃にて1時間熟成させた後、室温まで冷却した。この時のpHは4.2であつた。48%苛性ソーダ及びイオン交換水を加えpH 8、固型分濃度40%の共重合体ソーダ塩を得た。前述の方法により重合率を求めた。

次に比較例として、仕込みのマレイン酸/メタクリル酸モル比を0.8に固定し、初めの50重量%マレイン酸塩水溶液の中和のための苛性ソーダ量

7

を変えて、重合反応中のpH調節のための苛性ソーダを添加しない以外は上記の通りとしてマレイン酸/メタクリル酸共重合体を製造した。得られた共重合体の平均分子量 (MW) 及び重合率を表2に示す。

表 2

実験番号	マレイン酸中 和度 (マレイン酸/ NaOHモル比)	最終pH	重合率 (モル%)	分子 量
4	1.00/1.03	4.2	95.5	6000
5	1.00/0.75	2.6	80.8	2000
6	1.00/2.00	5.9	89.8	3000

実験番号 4 ; 本発明実施例

実験番号 5, 6 ; 比較例

実施例 3

500mlのステンレスビーカーに表1の実験番号1~3の共重合体塩を顔料に対して所定量(表3に記載されている量を意味する)添加し、イオン交換水を加え、均一溶液とした後、平均粒径0.15 μ の立方晶炭酸カルシウム(沈降炭酸カルシウム)を固型分が65重量%となるように加えた。ディスパー(羽半径1.9cm)にて5000rpmで10分

8

間攪拌し、スラリーとした。得られたスラリー粘度を25℃でB型粘度計を用い、60rpmにて測定した。結果を表3に示す。

表 3

共重合体塩	添加量 (固型分対顔 料固型分%)	スラリー粘度 (cp)
実験番号1	0.6	460
	0.8	280
	1.0	220
実験番号2	0.6	1200
	0.8	750
	1.0	520
実験番号3	0.6	720
	0.8	440
	1.0	310

実験番号 1 ; 本発明実施例

実験番号 2, 3 ; 比較例